

PCT/JP00/04893

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

21.07.00

REC'D 12 SEP 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 8月 6日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第223639号

出願人

Applicant (s):

三井化学株式会社

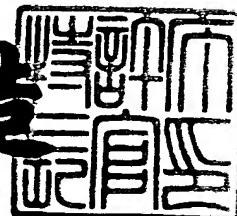
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月25日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3066603

【書類名】 特許願
 【整理番号】 C02051-432
 【提出日】 平成11年 8月 6日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 C08L 23/16
 【発明の名称】 型成形用ゴム組成物及びその用途

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井化学株式会社内

【氏名】 仲濱 秀斉

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井化学株式会社内

【氏名】 細谷 三樹男

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井化学株式会社内

【氏名】 川崎 雅昭

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100091096

【弁理士】

【氏名又は名称】 平木 祐輔

【選任した代理人】

【識別番号】 100096183

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 貞次

【選任した代理人】

【識別番号】 100101904

【弁理士】

【氏名又は名称】 島村 直己

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 .015244

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711689

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

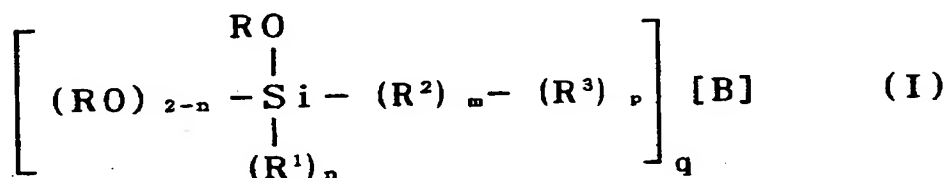
【発明の名称】 型成形用ゴム組成物及びその用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレンと炭素数 3 ～ 2 0 の α -オレフィンと非共役ポリエンとからなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A) 1 0 0 重量部に対して、少なくとも、カーボンブラック (B) 3 0 ～ 3 0 0 重量部

、及び次式 (I) :

【化 1】



[式中、Rは炭素数 1 ～ 4 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基であり、 R^1 は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基又はフェニル基であり、nは 0、1 又は 2 であり、 R^2 は炭素数 1 ～ 6 の 2 価の直鎖状又は分岐状の炭化水素基であり、 R^3 は炭素数 6 ～ 1 2 のアリーレン基であり、m及びpは、それぞれ 0 又は 1 であり、かつ、mとpとが同時に 0 となることはなく、qは 1 又は 2 であり、Bは、q が 1 であるとき -SCN 又は -SH であり、q が 2 であるとき -S_x- (式中、xは 2 ～ 8 の整数である。) である。]

で示されるアルコキシシラン化合物 (C) $1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ が配合されている型成形用ゴム組成物。

【請求項 2】 エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A) が、(i) (a) エチレンから導かれる単位と (b) 炭素数 3 ～ 2 0 の α -オレフィンから導かれる単位とを 5 0 / 5 0 ～ 9 0 / 1 0 [(a) / (b)] のモル比で含有し、(ii) ヨウ素価が 1 ～ 4 0 であり、(iii) 1 3 5℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0. 8 ～ 4. 5 dl / g である請求項 1 記載の型成形用ゴム組成物。

【請求項 3】 見かけの活性化エネルギーが 2 0 ～ 2 0 0 kJ/mol であって、

いかなるゴム加工工程を経ても、見かけの活性化エネルギーの変化率が 2 0 % 以下である請求項 1 又は 2 に記載の型成形用ゴム組成物。

【請求項 4】 射出成形前に準備されるリボンの切れがなく、また、型内流動性が良好でかつその流動性が変化しない材料であって、その加硫ゴム物性がコンパウンドの準備における混練条件によって変化することがない請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の型成形用ゴム組成物。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物からなることを特徴とする防振ゴム、注入スポンジ、グロメット、Ｏリング、パッキン、ブーツ、窓枠、ブレーキピストンカップ又はＯＡロール製品。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、型成形用ゴム組成物及びその用途に関し、更に詳しくは、射出成形用に準備されるコンパウンドのちぎれ現象がなく、また、型内流動性押出に優れ、また、型スポンジにおいてはその発泡性が安定した、発泡ばらつきの少ない型成形用ゴム組成物、並びに該組成物からなる製品肌が良好で、かつ、機械的強度に優れる防振ゴム、注入スポンジ、グロメット、Ｏリング、パッキン、ブーツ、窓枠、ブレーキピストンカップ及びＯＡロール製品に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム（ＥＰＤＭ）等のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムは、耐候性、耐熱性、耐オゾン性に優れており、自動車や家電製品等に多く用いられている。

ゴムの成形技術の中に、型成形法によって得られる製品が多くある。型成形用ゴム組成物を用いる製品として、射出成形によって得られる防振ゴム製品がある。射出成形の材料は、ロールから切り出されたりボン状コンパウンドとして供給される。このリボンがちぎれると材料供給の安定性を欠き、連続生産できなくなる。また、そのような材料は、射出成形機のポット内で粘度が突然上昇することがあり、これによって射出後の金型内流動性が悪くなる。このような状態で成形

された製品は、耐久試験中にクラックが発生する不具合も多々あった。

【0003】

ウエザーストリップのコーナー成形で用いられる材料は、材料の流動性が安定していることが求められる。成形毎に流動性が変化すると、ウエザーストリップスポンジの直線部との界面で接着不良や接続部の外観不良がおこり大変な問題となる。

コピー機の定着ロールは半導電性を有する発泡成形体であり、OAロールの一つである。本製品の成形で、原因不明の発泡ばらつきと電気抵抗値のばらつきが多発し、多くの不良品を作ってしまう不具合が多々あった。

【0004】

Oリング製品でも、原因不明の製品収縮性が成形毎に不良となることがあった。また、製品は見かけ上得られていても、製品の機械的強度が低下する等の不具合があった。

これらの原因を調査すべく、その基材を分析しても何ら変化した訳ではないとの結果になることも多々あった。この現象はやっかいなことに、しばらくすると自然に解消され、また、ある時期に同じような不具合が発生するといった不可解なものである。

【0005】

この原因は、混練中にコンパウンド中で発生するカーボンブラック／ポリマー界面を基点として発生する物理的ネットワーク形成が起因していると考えられている。つまり、このネットワークが製品を成形するに当たり、前述した不具合を生じさせているのである。

このような問題を解決すべく、特開平 7 - 1 3 8 3 7 9 号公報には、硫黄や硫黄化合物といったラジカル捕捉を目的としてポリスルフィド化合物を配合することが開示されている。

【0006】

しかし、混練機中にこれらの硫黄や硫黄化合物をポリマー 100 重量部に対して $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 程度投入すると、配合物中に配合されている酸化亜鉛 (ZnO) の存在により、架橋反応が開始し、ゲル (やけ・化学的) を生じてしまう問題

があった。その量の $1/10$ である $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 程度配合すれば、混練機中のやけの心配はないが、その量では少なすぎるため前記問題を解決するに至らなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、射出成形用に準備されるコンパウンドのちぎれ現象がなく、また、型内流動性押出に優れ、また、型スポンジにおいてはその発泡性が安定した、発泡ばらつきの少ない型成形用ゴム組成物、並びに該組成物からなる製品肌が良好で、かつ、機械的強度に優れる防振ゴム、注入スポンジ、グロメット、Ｏリング、パッキン、ブーツ、窓枠、ブレーキピストンカップ及びＯＡロール製品を提供することを目的としている。

【0008】

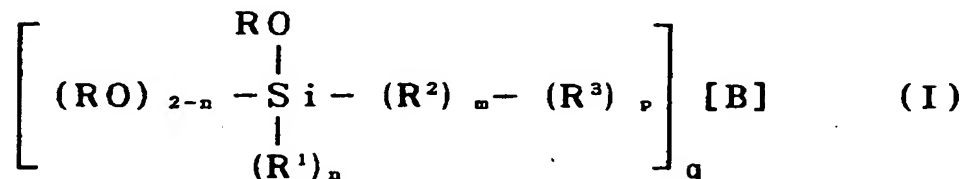
【課題を解決するための手段】

本発明は、以下の発明を包含する。

(1) エチレンと炭素数 3～20 の α -オレフィンと非共役ポリエンとからなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A) 100 重量部に対して、少なくとも、カーボンブラック (B) 30～300 重量部、及び次式 (I) :

【0009】

【化 2】



【0010】

【式中、R は炭素数 1～4 のアルキル基又は炭素数 1～4 のアルコキシ基であり、 R^1 は炭素数 1～4 のアルキル基又はフェニル基であり、n は 0、1 又は 2 で

あり、 R^2 は炭素数 1 ～ 6 の 2 価の直鎖状又は分岐状の炭化水素基であり、 R^3 は炭素数 6 ～ 12 のアリーレン基であり、 m 及び p は、それぞれ 0 又は 1 であり、かつ、 m と p とが同時に 0 となることはなく、 q は 1 又は 2 であり、 B は、 q が 1 であるとき $-SCN$ 又は $-SH$ であり、 q が 2 であるとき $-S_x-$ (式中、 x は 2 ～ 8 の整数である。) である。]

で示されるアルコキシシラン化合物 (C) $1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ が配合されている型成形用ゴム組成物。

【0011】

(2) エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A) が、(i) (a) エチレンから導かれる単位と (b) 炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィンから導かれる単位とを 50/50 ～ 90/10 [(a)/(b)] のモル比で含有し、(ii) ヨウ素価が 1 ～ 40 であり、(iii) 135℃ のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.8 ～ 4.5 dl/g である前記 (1) に記載の型成形用ゴム組成物。

【0012】

(3) 見かけの活性化エネルギーが 20 ～ 200 kJ/mol であって、いかなるゴム加工工程を経ても、見かけの活性化エネルギーの変化率が 20% 以下である前記 (1) 又は (2) に記載の型成形用ゴム組成物。

(4) 射出成形前に準備されるリボンの切れがなく、また、型内流動性が良好でかつその流動性が変化しない材料であって、その加硫ゴム物性がコンパウンドの準備における混練条件によって変化することがない前記 (1) ～ (3) のいずれかに記載の型成形用ゴム組成物。

(5) 前記 (1) ～ (4) のいずれかに記載のゴム組成物からなることを特徴とする防振ゴム、注入スポンジ、グロメット、Oリング、パッキン、ブーツ、窓枠、ブレーキピストンカップ又は OA ロール製品。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の型成形用ゴム組成物は、エチレンと炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィンと非共役ポリエンとからなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合

体ゴム (A) 100 重量部に対して、少なくとも、カーボンブラック (B) 30 ~ 300 重量部、及び前記式 (I) で示されるアルコキシシラン化合物 (C) $1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ が配合されている。

【0014】

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A)

本発明に用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム

(A) における炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン等が挙げられる。これらの α -オレフィンは、単独で、又は 2 種以上組み合わせて用いることができる。これらの α -オレフィンのうち、炭素数 3 ~ 8 の α -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンが特に好ましい。

【0015】

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A) は、耐熱老化性、強度特性、ゴム弾性、耐寒性及び加工性に優れた加硫ゴム成形体を提供できるゴム組成物を得るという点で、(a) エチレンから導かれる単位と (b) 炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる単位とを 50/50 ~ 90/10 [(a)/(b)] のモル比で含有していることが好ましい。前記モル比 [(a)/(b)] は、好ましくは 65/35 ~ 90/10、更に好ましくは 65/35 ~ 85/15、特に好ましくは 65/35 ~ 80/20 である。

【0016】

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A) における非共役ポリエンとしては、環状又は鎖状の非共役ポリエンを用いることができる。

環状の非共役ポリエンとしては、例えば、メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプ

ロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン等のジエン；2, 3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2, 5-ノルボルナジエン等のトリエンが挙げられる。

【0017】

また、鎖状の非共役ポリエンとしては、例えば、1, 4-ヘキサジエン、3-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4, 5-ジメチル-1, 4-ヘキサジエン、6-メチル-1, 6-オクタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、6-エチル-1, 6-オクタジエン、6-プロピル-1, 6-オクタジエン、6-ブチル-1, 6-オクタジエン、6-メチル-1, 6-ノナジエン、7-メチル-1, 6-ノナジエン、6-エチル-1, 6-ノナジエン、7-エチル-1, 6-ノナジエン、6-メチル-1, 6-デカジエン、7-メチル-1, 6-デカジエン、6-メチル-1, 6-ウンデカジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン等のジエン；4-エチリデン-1, 6-オクタジエン、4-エチリデン-7-メチル-1, 6-オクタジエン、4-エチリデン-7-メチル-1, 6-ノナジエン、4-エチリデン-6, 7-ジメチル-1, 6-オクタジエン、4-エチリデン-6, 7-ジメチル-1, 6-ノナジエン、4-エチリデン-1, 6-デカジエン、4-エチリデン-7-メチル-1, 6-デカジエン、4-エチリデン-7-メチル-6-プロピル-1, 6-オクタジエン、4-エチリデン-1, 7-ノナジエン、4-エチリデン-8-メチル-1, 7-ノナジエン、4-エチリデン-1, 7-ウンデカジエン、4-エチリデン-8-メチル-1, 7-ウンデカジエン、4-エチリデン-7, 8-ジメチル-1, 7-ノナジエン、4-エチリデン-7, 8-ジメチル-1, 7-デカジエン、4-エチリデン-7, 8-ジメチル-1, 7-ウンデカジエン、7-エチル-4-エチリデン-8-メチル-1, 7-ウンデカジエン、4-エチリデン-7, 8-ジエチル-1, 7-デカジエン、4-エチリデン-9-メチル-1, 8-デカジエン、4-エチリデン-8, 9-ジメチル-1, 8-デカジエン、4-エチリデン-10-メチル-1, 9-ウンデカ

ジエン、4-エチリデン-9, 10-ジメチル-1, 9-ウンデカジエン、4-エチリデン-11-メチル-1, 10-ドデカジエン、4-エチリデン-10, 11-ジメチル-1, 10-ドデカジエン、3, 7-ジメチル-1, 4, 8-デカトリエン等のトリエンが挙げられる。

【0018】

これらの非共役ポリエンは、単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(A)のヨウ素価は、架橋効率の高いゴム組成物が得られ、耐圧縮永久歪性に優れる加硫ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られ、かつ、コスト的に有利である点で、1~40であることが好ましく、1~30であることが更に好ましい。

【0019】

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(A)の135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、強度特性、耐圧縮永久歪性及び加工性に優れた加硫ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られるという点で、0.8~4.5 dl/gであることが好ましく、0.9~4.0 dl/gであることが更に好ましい。

【0020】

カーボンブラック(B)

本発明においては、カーボンブラック(B)は、十分な機械的強度を有する加硫ゴム成形体を提供できるゴム組成物を得るために、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(A)100重量部に対して、30~300重量部、好ましくは50~200重量部の割合で用いられる。カーボンブラック(B)としては、SRF、GPF、FEF、MAF、HAF、ISAF、SAF、FT、MT等を用いることができる。カーボンブラック(B)は、機械的強度及び製品肌の良好な加硫ゴム成形体を提供できるゴム組成物を得る点で、窒素吸着比表面積が10~100 m²/gであることが好ましい。

【0021】

アルコキシシラン化合物(C)

本発明においては、コンパウンドの活性化エネルギーの変化率を小さくし、混練中にコンパウンド中で発生するカーボンブラック／ポリマー界面を基点として発生する物理的ネットワークの形成を抑制するため、前記式（I）で示されるアルコキシシラン化合物（C）を配合する。アルコキシシラン化合物（C）の配合量は、十分な効果を発揮し、かつ加硫速度、ゴム弾性を低下させない点で、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（A）100重量部に対して、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ であることが必要であり、好ましくは $1.0 \times 10^{-4} \sim 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、更に好ましくは $1.0 \times 10^{-4} \sim 2.1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である。

アルコキシシラン化合物（C）は、予め炭酸カルシウム又はカーボンブラック（B）に含浸させた状態のものを用いてもよい。

【0022】

前記式（I）において、R又は R^1 で示される炭素数1～4のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられる。Rで示される炭素数1～4のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基が挙げられる。 R^2 で示される炭素数1～6の2価の直鎖状又は分岐状の炭化水素基としては、例えばメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、ジメチルエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基等のアルキレン基；シクロヘキシリデン基等のアルキリデン基；ジフェニルメチレン基、ジフェニルエチレン基等のアリールアルキレン基が挙げられる。 R^3 で示される炭素数6～12のアリーレン基としては、例えばフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニリレン基が挙げられる。

【0023】

前記式（I）で示されるアルコキシシラン化合物（C）の具体例としては、例えばビス-3-（トリメトキシシリル）プロピルテトラスルファン $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、ビス-

3 - (トリエトキシシリル) プロピルテトラスルファン $[(C_2H_5O)_3Si - (CH_2)_3 - S_4 - (CH_2)_3 - Si(OC_2H_5)_3]$ 、ビス-3 - (トリプロポキシシリル) プロピルテトラスルファン $[(C_3H_7O)_3Si - (CH_2)_3 - S_4 - (CH_2)_3 - Si(OC_3H_7)_3]$ が挙げられる。

【0024】

その他の成分

本発明の型成形用ゴム組成物は、意図する加硫物の用途等に応じて、カーボンブラック（B）以外のゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤、老化防止剤、加工助剤、発泡剤、発泡助剤、加硫促進剤、有機過酸化物、加硫助剤、着色剤、分散剤、難燃剤等の従来公知の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0025】

前記ゴム補強剤は、架橋（加硫）ゴムの引張強度、引き裂き強度、耐摩耗性等の機械的性質を高める効果がある。このようなゴム補強剤としては、具体的には、微粉ケイ酸、シリカ等が挙げられる。これらは予めシランカップリング処理されていてもよい。

シリカ的具体例としては、煙霧質シリカ、沈降性シリカ等が挙げられる。これらのシリカは、メルカプトシラン、アミノシラン、ヘキサメチルジシラザン、クロロシラン、アルコキシシラン等の反応性シランあるいは低分子量のシロキサン等で表面処理されていてもよい。

【0026】

これらのゴム補強剤の種類及び配合量は、その用途により適宜選択できるが、ゴム補強剤（カーボンブラック（B）を除く）の配合量は、通常、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（A）100重量部に対して、最大150重量部、好ましくは最大100重量部である。

前記無機充填剤としては、具体的には、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレー等が挙げられる。

これらの無機充填剤の種類及び配合量は、その用途により適宜選択できるが、無機充填剤の配合量は、通常、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重

合体ゴム（A） 1 0 0 重量部に対して、最大 3 0 0 重量部、好ましくは最大 2 0 0 重量部である。

【 0 0 2 7 】

前記軟化剤としては、通常ゴムに使用される軟化剤を用いることができる。具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン油、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤；トール油；サブ（ファクチス）；蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛等の脂肪酸及び脂肪酸塩；ナフテン酸；パイン油、ロジン又はその誘導体；テルペン樹脂、石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂等の合成高分子物質；ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等のエステル系軟化剤；マイクロクリスタリンワックス、液状ポリブタジエン、変性液状ポリブタジエン、液状チオコール、炭化水素系合成潤滑油等が挙げられる。中でも石油系軟化剤、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。これらの軟化剤の配合量は、加硫物の用途により適宜選択される。

【 0 0 2 8 】

前記老化防止剤としては、例えばアミン系、ヒンダードフェノール系又はイオウ系老化防止剤等が挙げられるが、これらの老化防止剤は、前述したように、本発明の目的を損なわない範囲で用いられる。アミン系老化防止剤としては、ジフェニルアミン類、フェニレンジアミン類等が挙げられる。イオウ系老化防止剤としては、通常ゴムに使用されるイオウ系老化防止剤が用いられる。

【 0 0 2 9 】

前記加工助剤としては、通常のゴムの加工に使用される加工助剤を使用することができる。具体的には、リノール酸、リシノール酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸；ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸の塩；前記高級脂肪酸のエステル類等が挙げられる。このような加工助剤は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエ

ン共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、通常10重量部以下、好ましくは5重量部以下の割合で用いられるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

【0030】

発泡剤としては、具体的には、重炭酸ナトリウム (重曹)、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム等の無機発泡剤；
 N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン (DPT) 等のニトロソ化合物；アゾジカルボンアミド (ADCA)、アゾビスイソブチロニトリル (AZBN)、アゾビスシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ化合物；ベンゼンスルホニルヒドラジド (BSH)、トルエンスルホニルヒドラジド (TSH)、p,p'-オキシビス (ベンゼンスルホニルヒドラジド) (OBSH)、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジド等のスルホニルヒドラジド化合物；カルシウムアジド、4,4'-ジフェニルジスルホニルアジド、p-トルエンスルホニルアジド等のアジド化合物等が挙げられる。

【0031】

これらの発泡剤は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、通常0.5~30重量部、好ましくは1~20重量部の割合で用いられる。前記のような割合で発泡剤を用いると、見かけ比重0.1~0.8 g/cm³の発泡体を製造することができるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

【0032】

また、必要に応じて、発泡剤と併用して、発泡助剤を使用してもよい。発泡助剤は、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化等の作用をする。このような発泡助剤としては、例えば、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、シュウ酸等の有機酸、尿素又はその誘導体等が挙げられる。これらの発泡助剤は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合で用いられるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

【0033】

また、本発明の架橋可能なゴム組成物中に、本発明の目的を損なわない範囲で、公知の他のゴムをブレンドして用いることができる。このような他のゴムとしては、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）等のイソプレン系ゴム、ブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、クロロプレンゴム（CR）等の共役ジエン系ゴムを挙げることができる。

【0034】

加硫に用いる加硫剤としては、イオウ及びイオウ化合物が挙げられる。イオウとしては、具体的には、粉末イオウ、沈降イオウ、コロイドイオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ等が挙げられる。イオウ化合物としては、具体的には、塩化イオウ、二塩化イオウ、高分子多硫化物、及び加硫温度で活性イオウを放出して加硫するイオウ化合物、例えばモルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレン等が挙げられる。これらの中ではイオウが好ましい。イオウ又はイオウ化合物は、前記共重合体ゴム（A）100重量部に対して、通常0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部の割合で用いられる。

【0035】

また、加硫剤としてイオウ又はイオウ化合物を使用するときは、加硫促進剤を併用することが好ましい。加硫促進剤としては、具体的には、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド（CBS）、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド（OBS）、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド（BBS）、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド等のスルフェンアミド系化合物；2-メルカプトベンゾチアゾール（MBT）、2-（2,4-ジニトロフェニル）メルカプトベンゾチアゾール、2-（4-モルホリノジチオ）ベンゾチアゾール、2-（2,6-ジエチル-4-モルホリノチオ）ベンゾチアゾール、ジペンゾチアジルジスルフィド等のチアゾール系化合物；ジフェニルグアニジン（DPG）、トリフ

ェニルグアニジン、ジオルソトリルグアニジン (DOTG)、ジオルソニトリルグアニジン、オルソニトリルバイグアナイド、ジフェニルグアニジンフタレート等のグアニジン系化合物；アセトアルデヒドーアニリン縮合物、ブチルアルデヒドーアニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン (H)、アセトアルデヒドアンモニア等のアルデヒドアミン又はアルデヒドーアンモニア系化合物；2-メルカプトイミダゾリン等のイミダゾリン系化合物；チオカルバニリド、ジエチルチオウレア (EUR)、ジブチルチオウレア、トリメチルチオウレア、ジオルソトリルチオウレア等のチオウレア系化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド (TMTM)、テトラメチルチウラムジスルフィド (TMTD)、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラキス (2-エチルヘキシル) チウラムジスルフィド (TOT)、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド (TRA) 等のチウラム系化合物；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジメチルジチオカルバミン酸テルル等のジチオカルバミン酸塩；ジブチルキサントゲン酸亜鉛等のキサントゲン酸塩；亜鉛華 (酸化亜鉛) 等の化合物が挙げられる。これらの加硫促進剤は、前記共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、通常0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部の割合で用いられる。

【0036】

ゴム組成物及びその加硫ゴム成形体の調製

本発明のゴム組成物は、バンバリーミキサー、ニーダー、インターミックスのようなインターナルミキサー (密閉式混合機) 類により、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A)、カーボンブラック (B)、アルコキシシラン化合物 (C)、ゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤等の添加剤を80~170℃の温度で2~20分間混練した後、イオウをオープンロールのようなロール類、あるいはニーダーを使用して、必要に応じて加硫促進剤、加硫助剤、発泡剤、発泡助剤を追加混合し、ロール温度40~80℃で5~30分間混練した後

、分出しすることにより調製することができる。

【0037】

前記のようにして調製された本発明のゴム組成物は、型物用成形機にあった形状に準備される。プレス加硫成形機では、予め、シート状のコンパウンドをロール等で準備される。また、射出成形では、ロールからリボン状に切り出し、これを成形前に保管する。また、注入スポンジ製品では、トランスファー成形される場合は、予め、団子状に丸めた材料が準備される。このように準備されたコンパウンドは、140～270℃の温度で1～30分間加熱することにより、加硫することができる。

【0038】

本発明者らは、従来技術に伴う問題を詳細に検討した結果、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムにおけるカーボンブラック配合系では、混練条件によってコンパウンドの粘りが変化することが原因であることを突き詰めた。これは、カーボンブラック配合系特有の現象であって、カーボンブラック／ポリマー界面とカーボンブラック／ポリマー界面同士に物理的ネットワークが形成される（図1）ことによると予測した。このネットワークは、カーボンブラックの比表面積が大きい程、その量が多い程形成されやすく、混練時間が長い場合、混練温度が高い場合にも形成されやすい。このようなネットワークが形成されると、あるいは、そのネットワーク形成の起点がポリマー／カーボンブラック界面に発生した材料を用いると、型内で突然粘度が上昇し、流動性のばらつき、製品収縮性の変化、発泡不良を生じる。また、混練機で混練後、リボン状に成形した後、保管中に曲げ部分が割れる、いわゆるリボン割れ現象が発生し、連続生産性の低下という大問題を引き起こすことになる。

【0039】

型成形用ゴム組成物としては、このような粘度上昇が起こらない材料であることが極めて重要であり、このことが製品不良率と大きく関係しているところである。

更に詳しく説明すると、このネットワークとは、コンパウンド内で発生した構造変化を意味している。

【0040】

後述する実施例では、混練によるコンパウンド内の構造変化を表す指標として見かけの活性化エネルギーを用いた。粘度の温度依存性から求まる活性化エネルギーは、使用するポリマー品質とカーボンプラック等の配合、配合割合によって決定される値であり、前述したネットワーク（物理的構造変化）が形成されると、この値は小さくなる。

【0041】

本発明者らは、鋭意検討した結果、型成形用ゴム組成物として、見かけの活性化エネルギーは20～200 kJ/mol、好ましくは30～150 kJ/mol、更に好ましくは30～120 kJ/molであって、ゴム用混練機で混練し、次工程である、シートやリボン、トランスファー成形では、団子状コンパウンドの見かけの活性化エネルギーとの変化率が20%以下、好ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下であることが従来技術に伴う問題を解決するコンパウンドであることを突き詰めた。

【0042】

なお、見かけの活性化エネルギー測定は、加硫剤が配合された状態では、測定中に加硫してしまうため測定できない。そこで、後述する実施例では、その評価は、加硫剤を除いた状態で行った。通常の生産では、型成形される前のコンパウンドには加硫剤が存在している。本発明の効果を把握、制御するために用いた見かけの活性化エネルギー測定で得られた結果は、加硫剤の有無によって変わるものではない。

【0043】

以上のことから、本発明の型成形用ゴム組成物の調製に際しては、8インチオープンロールでJIS K6395に示されている混練手順に従って得られるコンパウンド（1）の見かけの活性化エネルギーが通常20～200 kJ/mol、好ましくは30～150 kJ/mol、更に好ましくは30～120 kJ/molになるような条件で混練することが好ましい。更に、ゴム工業で通常用いられる混練機で混練後、型成形用に調製されたシート状コンパウンド又はインジェクション用に成形されたりリボン状コンパウンド（2）の見かけの活性化エネルギーが20～200 kJ

/molで、次式：

【0044】

【数1】

$$[1 - (\text{コンパウンド(2)の見かけの活性化エネルギー} / \text{コンパウンド(1)の見かけの活性化エネルギー})] \times 100$$

で表される活性化エネルギー変化率(%)が通常20%以下、好ましくは15%

以下、更に好ましくは10%以下となるように、カーボンブラック(B)とアルコキシシラン化合物(C)(シランカップリング剤)が反応した状態を得るよう
に混練することが好ましい。

【0045】

酸化亜鉛とシランカップリング剤を共存させた場合、酸化亜鉛とシランカップリング剤が先に結合してしまうため、カーボンブラック表面と結合するシランカップリング剤が少なくなり、ひいては、材料の活性化エネルギー変化率が大きくなり、シランカップリング剤の効果が低下する。つまり、シランカップリング剤の効果をj得るためには、材料の活性化エネルギー変化率が重要なパラメーターとなる。

【0046】

後述する実施例において、8インチオープンロールで混練したコンパウンドでの活性化エネルギーを基準とした理由は、混練温度が低いことより(フロントロール温度/バックロール温度=50℃・50℃)、コンパウンド中に形成される前述のネットワークは発生しないこと、また、酸素存在下であることより、剪断によるポリマー分子切断で発生するラジカルがO₂によって安定化されることが期待されるからである。また、他の混練機に比べて良好なカーボンブラック等の分散性を得ることができるからである。オープンな状態(酸素存在下)で、混練温度が高くない状態では、本発明で問題としているポリマー/カーボンブラック界面とポリマー/カーボンブラック界面同士にネットワークは形成され難い。また、この状態を見かけの活性化エネルギーで数値化し基準値とし、通常ゴム工業の混練工程で用いられている密閉式混練機内で生成するネットワーク量を定量化及び制御するためである。混練によってこの見かけの活性化エネルギーの変化率

が大きい程、このネットワークが混練機内で発生し、リボン切れやちぎれの問題となる。更に、混練機内でこの現象が起こらなくとも、その形成起点がコンパウンド系内に発生した状態であると型内で粘度が急激に変化し、流動性のばらつき、製品収縮性の変化、発泡不良を生じる。

【0047】

アルコキシシラン化合物（C）がこのネットワークを形成させない効果を発揮する理由は、その化学構造中にカーボンプラック表面の活性種（カルボキシル基、ラクトン、ヒドロキシル基、ケトン基、フェノール基）と素早く反応するシランール基を有しているため、混練中に素早くカーボンプラック表面を覆うこと、また、ポリスルフィド基を有しており、これがカーボンプラック／ポリマー界面とカーボンプラック／ポリマー界面同士を結ぶネットワーク形成基点（カーボンプラック／ポリマー界面）を安定化させる効果を有するからである。

【0048】

つまり、極めて少ない量で、型成形時に問題を引き起こす粘度上昇の原因発生場所であるカーボンプラック／ポリマー界面に素早くアルコキシシラン化合物（C）が分散し、かつ、ネットワーク発生起点を安定化させることでネットワークを形成させないことによる。この効果は、極めて少ない量で得られるため、従来技術で前述したイオウ等のポリスルフィド化合物で問題となる混練中のやけの心配はない。

このようにして得られる加硫ゴム成形体は、防振ゴム、注入スポンジ、グロメット、Oリング、パッキン、ブーツ、窓枠、ブレーキピストンカップ、OAロール製品として利用される。

【0049】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例における各種物性及びその試験方法は、以下のとおりである。

〔見かけの活性化エネルギー〕

- 1) レオメトリックス社製 RDS-II を用いて測定した。
- 2) 試料の作成：50 t プレス機にて、コンパウンド（加硫剤、加硫促進剤なし）を 190℃ - 5 分間の条件で 2 mm シートを作成した。
- 3) 測定条件：測定温度を 170℃、190℃、210℃ の 3 条件で、各温度にて、周波数 0.1 ~ 15 Hz で複素粘性率を測定した。（歪み：1%、各温度で安定するまでの時間：3 分間）

4) 活性化エネルギー算出

170℃、190℃、210℃ での複素粘性率の周波数依存性を測定し、190℃ における見かけの活性化エネルギーを求めるべく、以下の関係式より活性化エネルギーを算出した。

【0050】

【数 2】

ある温度 T の複素粘性率を η_T 、ある基準温度：Tref. (190℃) T_0 の複素粘性率を η_{T0} とする。

$$a_T = A \exp [E_a / R (T - T_{ref.})]$$

$$\eta_T = a_T \eta_{T0}$$

a_T : シフトファクター

A : 頻度因子

E_a : 見かけの活性化エネルギー

R : 気体定数

T : 温度

ネットワーク（物理的構造変化）の定量化指標：

$$\text{活性化エネルギーの変化率 (\%)} = [1 - ((2) / (1))] \times 100$$

(1) : 基準値 = 8 インチオープンロールにて、JIS K6395 に従って混練することによって得られたコンパウンドの見かけの活性化エネルギー

(2) : 次工程における型成形用に調製されたシート状コンパウンド又はインジェクション用に成形されたリボン状コンパウンドの見かけの活性化エネルギー

【0051】

[リボン切れ、ちぎれ試験]

8 インチロールにより、厚み 5 mm、幅 4 0 mm、長さ 300 mm のリボンを作成し、このリボンを 4 0 ℃ のオーブン中で 1 時間放置した後、長さを 3 5 0 mm としたときに、このリボンがちぎれる（切れる）かどうかを評価する。

〔製品肌評価（官能試験）〕

熱風加硫したチューブ状スポンジゴムを 3 0 mm の長さに切断し、上から 6 0 W の電球で照らし、表面の光沢が現れる角度から目視にて以下の 5 点満点評価を行った。

5 点：光沢が強く平面が平滑である。

3 点：光沢はあるものの平面がやや凸凹している。

1 点：光沢がなく、平面が凸凹している。

（4 点、2 点は、それぞれ、5 点と 3 点、3 点と 1 点の中間の状態）

【0 0 5 2】

〔ムーニー粘度〕

J I S K 6 3 0 0 に基づき 1 4 0 ℃ で未加硫ゴムのムーニー粘度（V_m）を、1 2 5 ℃ でムーニー・スコーチ時間（t₅）を測定した。

〔M₁₀₀（1 0 0 %モジュラス）〕

J I S K 6 2 5 1 に従って測定した。

〔M₃₀₀（3 0 0 %モジュラス）〕

J I S K 6 2 5 1 に従って測定した。

【0 0 5 3】

〔引張試験・硬さ試験〕

J I S K 6 2 5 1 に従って、測定温度 2 3 ℃、引張速度 5 0 0 mm/分の条件で引張試験を行い、コンパウンドを 1 5 0 トンプレス機で 1 7 0 ℃ × 1 0 分の条件により加硫ゴムシートを得た。破断時の強度 T_B、伸び E_B 及び硬さ H_A を測定した。

〔圧縮永久歪試験〕

J I S K 6 2 6 2（1 9 9 3 年）に従い、圧縮永久歪試験を行った。本試験片は、1 7 0 ℃ × 1 2 分で得たものを用い、評価条件は 1 2 0 ℃ - 2 2 h r s で

ある。

【0054】

〔動的粘弾性試験〕

動的粘弾性試験は、サイエンティフィック・ファー・イースト（株）製 RSA-2 を用いて、測定温度 25℃、周波数 1 Hz / 100 Hz 及び歪率 0.1% の条件で、1 mm シートについて行い、複素弾性率 E^* ($\times 10^7$ dyne/cm²) を求めた。また、動倍率（車内騒音の指標）及び損失正接 ($\tan \delta$)（乗り心地の指標）を下式により求めた。

$$E^* = E' + i E''$$

(E^* : 複素弾性率、 E' : 動的弾性率、 E'' : 動的損失弾性率)

動倍率 = 100 Hz の E^* / 1 Hz の E^*

$$\tan \delta = E'' / E'$$

【0055】

〔M25 (25% 引張応力)〕

(a) 試験片：JIS 1 号ダンベルで打ち抜く。

(b) 測定方法：引張速度 50 mm/min で 25% 伸長時の応力を求める。

〔比重〕

熱風加硫したチューブ状スポンジゴムから、20 mm × 20 mm の試験片を打ち抜き、表面の汚れをアルコールで拭き取った。この試験片を、25℃ 雰囲気下で自動比重計（東洋精機製作所製：M-1 型）を用いて、空気中と純水中の質量差から比重測定を行い、スポンジの比重 SG を算出した。

〔流動性試験〕

トランスファー成形機を用い、金型内に配合ゴム 10 g を 10 秒で注入し、型温度 180℃ で 3.5 分間加硫発泡を行った。このようにして得られた図 2 の加硫ゴム発泡成形体を型から取り出し、成形体の長さ（図中の L）を測定した。

【0056】

（実施例 1～5 及び比較例 1～5） 防振ゴム用ゴム組成物及びその製品

エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (A-1)
) [エチレン/プロピレンのモル比 = 68/32、135℃ のデカリン中で測定]

した極限粘度 $[\eta] = 4.0 \text{ dl/g}$ 、ヨウ素価 = 22、ムーニー粘度（油展後） = 110、油展量 = 50 phr (parts per hundred rubber)；三井化学（株）製 100 重量部（製品重量 150 重量部）、FEFカーボンブラック〔旭カーボン（株）製、商品名：旭 # 60 G〕60 重量部、亜鉛華〔堺化学工業（株）製、商品名：1 号〕5 重量部及びステアリン酸 1 重量部を容量 16 リットルのバンバリーミキサー〔（株）神戸製鋼所製〕で混練した。

【0057】

混練方法は、先ずエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（A-1）を 15 秒素練りし、次いで、亜鉛華、ステアリン酸、軟化剤、最後に 0.5 重量部（ $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ）のビス-3-（トリエトキシシリル）プロピルテトラスルファン〔デグサ・アクチエンゲゼルシャフト社製、商品名：Si-69〕を簡単に混ぜ合わせたカーボンブラック（比較例 1～5 ではビス-3-（トリエトキシシリル）プロピルテトラスルファンは配合せず、カーボンブラックをそのまま）を投入して 4 分間混練し、排出した。排出後のコンパウンド温度は 175℃であった。この混練は充填率 75%で行った。

【0058】

次に、このコンパウンドを、8 インチオープンロール（前ロールの表面温度 50℃、後ロールの表面温度 50℃、前ロールの回転数 18 rpm、後ロールの回転数 15 rpm、ロール間隔 5 mm）に巻き付け、イオウ及び加硫促進剤を入れ、5 分間混練した後、混練物を厚み 5 mm、幅 40 mm のリボン状に分出し、縦型インジェクションを用いて防振ゴム製品を得た。

なお、活性化エネルギーの測定用試料は、加硫剤、加硫促進剤をロール工程で入れないこと以外は前記工程と同様にして得た。

各組成物の配合を表 1 に、混練条件及び結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0059】

【表 1】

	実施例	比較例
	1 ~ 5	1 ~ 5
<配 合> 共重合体ゴム (A-1)	150	150
亜鉛華 I 号	5	5
ステアリン酸	1	1
旭 # 6 0 G	60	60
S i - 6 9	0.5	な し
サンセラー B Z	1.3	1.3
サンセラー M	0.7	0.7
イオウ	0.75	0.75

【0 0 6 0】

加硫系：イオウ 0. 7 5 重量部、加硫促進剤ジ n - ブチルジチオカルバミン酸
亜鉛 [商品名：サンセラー B Z、三新化学工業 (株) 製] 1. 3 重量部、加硫促
進剤 2 - メルカプトベンゾチアゾール [商品名：サンセラー M、三新化学工業 (株) 製] 0. 7 重量部

【0 0 6 1】

【表 2】

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
<混練条件> 排出温度-混練時間 150℃-4分	○				
160℃-4分		○			
170℃-4分			○		
170℃-8分				○	
175℃-15分					○
活性化エネルギー① kJ/mol	80	80	80	80	80
活性化エネルギー② kJ/mol	80	79	78	78	77
変化率 (%)	0	1	3	3	4
リボン切れ試験	無	無	無	無	無

【0062】

【表 3】

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
<混練条件> 排出温度-混練時間					
150℃-4分	○				
160℃-4分		○			
170℃-4分			○		
170℃-8分				○	
175℃-15分					○
活性化エネルギー① kJ/mol	80	80	80	80	80
活性化エネルギー② kJ/mol	38	30	18	10	7
変化率 (%)	53	63	78	88	91
リボン切れ試験	亀裂 多い	有	有	有	有

【0063】

(実施例 6～8 及び比較例 6～8)

エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (A-1)
) [エチレン/プロピレンのモル比=68/32、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta] = 4.0 \text{ dl/g}$ 、ヨウ素価=22、ムーニー粘度 (油展後) = 110、油展量=50 phr (parts per hundred rubber); 三井化学 (株) 製] 100 重量部 (製品重量 150 重量部) 又はエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (A-2) [エチレン/プロピレンのモル比=68/32、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta] = 2.7 \text{ dl/g}$ 、ヨウ素価=20、ムーニー粘度 (油展後) (ML(1+4) 100℃) = 90、油展量=10 phr (parts per hundred rubber); 三井化学 (株) 製] 100 重量部 (製品重量 110 重量部)、FEFカーボンブラック [旭カーボン (株) 製、商品名: 旭 # 60G] 60 重量部、軟化剤 [出光興産 (株) 製、商品名: ダイアナプロセス PW-380] 40 重量部 (実施例 8 のみ)、亜鉛華 [堺化学工

業（株）製、商品名：1号] 5重量部及びステアリン酸1重量部を容量16リットルのバンバリーミキサー〔（株）神戸製鋼所製〕で混練した。

【0064】

混練方法は、先ずエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（A-1）又はエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（A-2）を15秒素練りし、次いで、亜鉛華、ステアリン酸、軟化剤（実施例8のみ）、最後に所定量のビス-3-（トリエトキシシリル）プロピルテトラスルファン〔デグサ・アクチエンゲゼルシャフト社製、商品名：Si-69〕を簡単に混ぜ合わせたカーボンブラック（比較例7及び8ではビス-3-（トリエトキシシリル）プロピルテトラスルファンは配合せず、その代わりに、比較例7ではジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド（商品名：サンセラ-TRA、三新化学工業（株）製）を、比較例8ではイオウ0.04重量部をカーボンブラック中に入れ、簡単に混ぜ合わせたもの）を混練機中に投入して4分間混練し、排出した。排出後のコンパウンド温度は170℃であった。この混練は充填率75%で行った。

【0065】

次に、このコンパウンドを、8インチオープンロール（前ロールの表面温度50℃、後ロールの表面温度50℃、前ロールの回転数18rpm、後ロールの回転数15rpm、ロール間隔5mm）に巻き付け、イオウ及び加硫促進剤を入れ、5分間混練した後、混練物を厚み5mm、幅40mmのリボン状に分出し、縦型インジェクションを用いて防振ゴム製品を得た。

なお、活性化エネルギーの測定用試料は、加硫剤、加硫促進剤をロール工程で入れないこと以外は前記工程と同様にして得た。

各組成物の配合を表4に、混練条件及び結果を表5に示す。

【0066】

【表 4】

	実施例			比較例		
	6	7	8	6	7	8
<配 合>						
共重合体ゴム (A-1)	150	150		150	150	150
共重合体ゴム (A-2)			110			
亜鉛華 1 号	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
旭 # 6 0 G	60	60	60	60	60	60
PW-380			40			
サンセラー TRA					0.5	
イオウ						0.04
Si-69	0.3	0.5	1.0	3.0	なし	なし
サンセラー M	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
サンセラー BZ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
サンセラー TT	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
イオウ	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75

【0067】

加硫促進剤

サンセラー BZ : 商品名、三新化学工業 (株) 製、ジ n-ブチルジチオカルバ
ミン酸亜鉛

サンセラー M : 商品名、三新化学工業 (株) 製、2-メルカプトベンゾチアゾー
ル

サンセラー TT : 商品名、三新化学工業 (株) 製、テトラメチルチウラムジスル
フィド

【0068】

【表 5】

	実施例			比較例		
	6	7	8	6	7	8
活性化エネルギー①	80	80	80	80	80	80
活性化エネルギー②	79	79	80	80	15	10
変化率 (%)	1	1	0	0	81	88
<加硫ゴム物性> 170℃×10分, CSは12分加硫						
M ₁₀₀ (MPa)	3.2	3.1	3.0	2.9	4.2	4.3
M ₃₀₀ (MPa)	11.8	11.2	10.8	10.1	11.8	11.7
T _B (MPa)	21.5	21.9	22.5	22.5	12.5	12.8
E _B (%)	760	770	780	790	420	410
H _A	60	60	60	59	61	61
<圧縮永久歪> 120℃×22h (%)	41	42	43	62	60	61
動的弾性率 (1Hz)						
E* (×10 ⁷) Pa	7.2	6.8	6.7	6.5	7.8	7.9
tan δ (×10 ⁻¹)	0.12	0.10	0.10	0.10	0.13	0.13
(10Hz)						
E* (×10 ⁷) Pa	8.5	8.3	8.2	8.0	9.5	9.7
tan δ (×10 ⁻¹)	0.14	0.13	0.13	0.13	0.17	0.17

【0069】

(実施例 9 及び比較例 9～11) ウエザーストリップスポンジ製品

エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (A-3)
) [エチレン/プロピレンのモル比=68/32、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta] = 2.1 \text{ dl/g}$ 、ヨウ素価=25、ムーニー粘度 (ML(1+4) 125℃)=30; 三井化学(株)製] 100重量部、活性亜鉛華 [井上石灰工業(株)製、商品名:メタZ102] 5重量部、ステアリン酸2重量部、SRF-Hカーボンブラック [旭カーボン(株)製、商品名:旭#50HG] 100重量部、ビス-3-(トリエトキシシリル)プロピルテトラスルファン [デグサ・アクチエンゲゼルシャフト社製、商品名:Si-69] 又は他のオルガノシ

ラン所定量及びパラフィン系プロセスオイル〔出光興産（株）製、商品名：ダイアナプロセスPW-380〕40重量部を容量16リットルのバンバリーミキサー〔（株）神戸製鋼所製〕にて、充填率75%で6分間混練した。混練は一括投入法で行った。ビス-3-（トリエトキシシリル）プロピルテトラスルファン及び他のオルガノシランは、秤量したカーボンブラックの上に所定量吹きかけ、混練機内にカーボンブラックと一緒に投入した。

【0070】

次に、このコンパウンドを、8インチオープンロール（前ロールの表面温度50℃、後ロールの表面温度50℃、前ロールの回転数18rpm、後ロールの回転数15rpm）に巻き付けて、イオウ、加硫促進剤、脱泡剤〔酸化カルシウム；井上石灰工業（株）製、商品名：ベスタ20〕、発泡剤〔アゾジカルボンアミド；永和化成工業（株）製、商品名：ビニホールAC#3〕及び発泡助剤〔尿素系発泡助剤；永和化成工業（株）製、商品名：セルペースト101〕を入れ5分間混練した後、混練物を厚み10mm、幅70mmのリボン状に分出した。

【0071】

次いで、トランスファー成形機を用い、前記リボン状コンパウンドをチューブ状の金型内に10秒で注入し、型温度180℃で3.5分間加硫発泡を行って図3に示す加硫ゴム発泡成形体（スポンジゴム）を得た。得られた加硫ゴム発泡成形体について、各種物性試験を行った。

各組成物の配合、混練条件及び結果を表6に示す。

【0072】

（実施例10） ウエザーストリップスポンジ製品

エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム（A-3）〔エチレン／プロピレンのモル比＝68／32、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta] = 2.1 \text{ dl/g}$ 、ヨウ素価＝25、ムーニー粘度（ML(1+4) 125℃）＝30；三井化学（株）製〕100重量部及びプロピレンホモポリマー（融点：160℃、MFR（ASTM D1238、190℃、2.16kg）20g／10分、結晶化度85%）20重量部を予め容量4.3リットルのバンバリーミキサーで175℃、5分の条件でブレンドし、これを50mm押

出機で260℃ (N₂ シール中) で押出し、水冷してEPDM/PPアロイを得た。このEPDM/PPアロイを用いて、表6に示す配合で実施例9と同様に処理した。結果を表6に示す。

【0073】

【表6】

	実施例		比較例		
	9	10	9	10	11
共重合体ゴム(A-3) EPDM/PPアロイ	100	120	100	100	100
活性亜鉛華	5	5	5	5	5
ステアリン酸	2	2	2	2	2
旭50HG	100	80	100	100	100
PW-380	40	40	40	40	40
Si-69	0.5	0.01			
オルガノシラン1			0.3		
オルガノシラン2				0.3	
オルガノシラン3					0.3
発泡剤	7	7	7	7	7
尿素系発泡助剤	2	2	2	2	2
活性化エネルギー①	95	95	95	95	95
活性化エネルギー②	94	94	43	34	23
変化率(%)	1	1	55	64	76
混練排出後温度(℃)	120	123	135	135	135
スポンジ物性					
比重SG(kg/m ³)	540	550	560	565	570
T _B (MPa)	2.5	2.3	2.6	2.5	2.4
E _B (%)	290	280	200	210	190
圧縮永久歪(%)	30	32	43	45	47
流動性(mm)	170	145	110	100	90
製品肌	5	5	2	2	2

【0074】

加硫系：イオウ1.0重量部、加硫促進剤2-メルカプトベンゾチアゾール〔商

品名：サンセラーM、三新化学工業（株）製] 0. 5 重量部、加硫促進剤テトラメチルチウラムジスルフィド [商品名：サンセラーT T、三新化学工業（株）製] 0. 5 重量部、加硫促進剤ジ- n - ブチルジチオカルバミン酸亜鉛 [商品名：サンセラーB Z、三新化学工業（株）製] 1. 5 重量部、加硫促進剤テトラエチルチウラムジスルフィド [商品名：サンセラーT E T、三新化学工業（株）製] 0. 5 重量部

オルガノシラン1：ジメトキシメチルフェニルシラン($\text{SiC}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$)（信越化学工業（株）製）

オルガノシラン2：テトラキス（2 - メトキシエトキシ）シラン($((\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{Si})$ ）（信越化学工業（株）製）

オルガノシラン3：ビニルトリス（ β - メトキシエトキシ）シラン($((\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2)$ ）（信越化学工業（株）製）

【0 0 7 5】

【発明の効果】

本発明の型成形用ゴム組成物は、射出成形用に準備されるコンパウンドのちぎれ現象がなく、また、型内流動性押出に優れ、また、型スポンジにおいてはその発泡性が安定した、発泡ばらつきが少ない。更に、本発明の型成形用ゴム組成物を用いることにより、製品肌が良好で、かつ、機械的強度に優れる防振ゴム、注入スポンジ、グロメット、Oリング、パッキン、ブーツ、窓枠、ブレーキピストンカップ及びOAロール製品が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

カーボンブラック／ポリマー界面とカーボンブラック／ポリマー界面同士に物理的ネットワークが形成された状態を示す図である。

【図2】

図2の図2Aは、実施例において流動性試験に用いた成形体の上面図であり、図2Bは、その縦断面図である。

【図3】

図3の図3Aは、実施例において製造したチューブ状スポンジの正面図であり

、図 3 B は、その横断面図である。

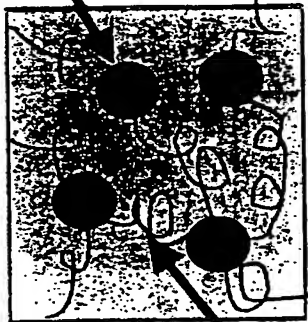
【符号の説明】

- 1 チューブ状スポンジ
 - 2 成形体
-

【書類名】 図面

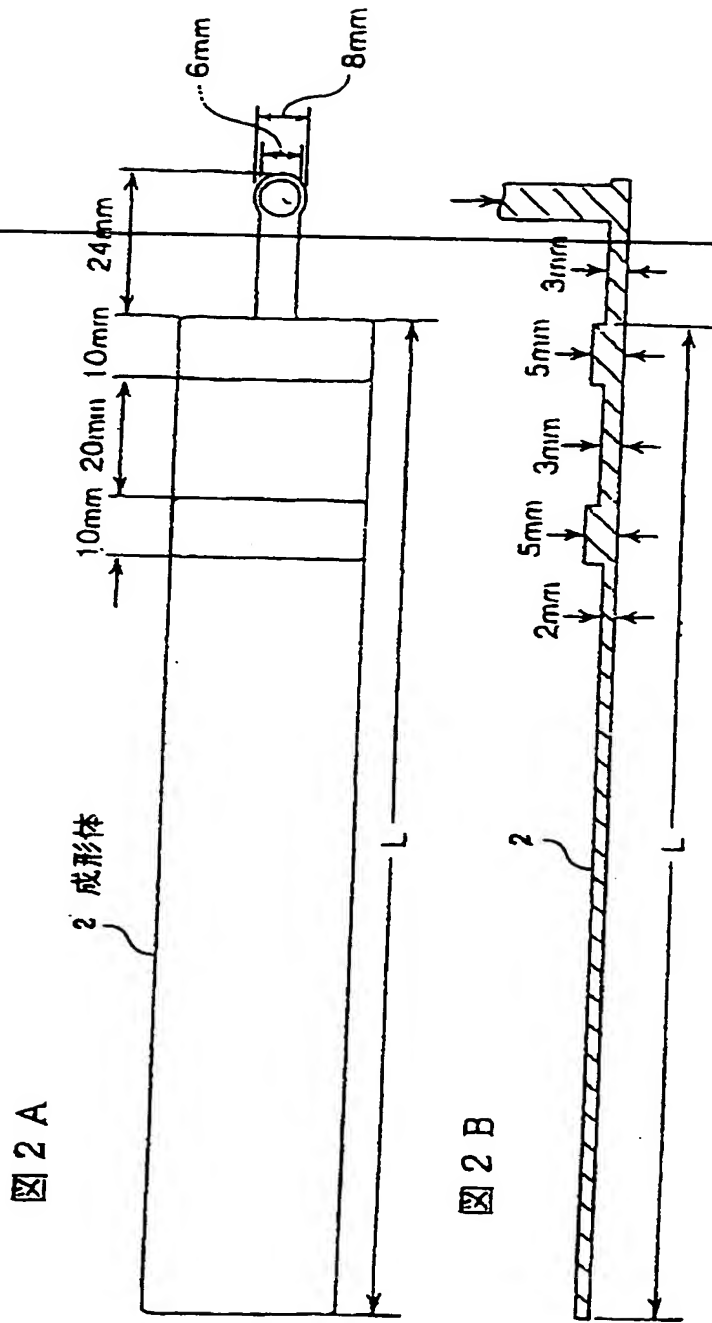
【図 1】

カーボンブラック



ネットワーク(物理的結合)

【図 2】



【図 3】

図 3 A

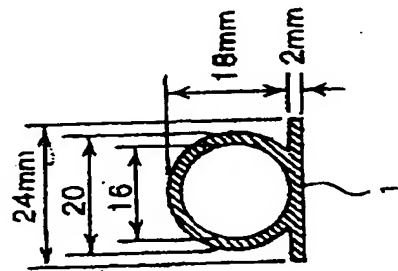
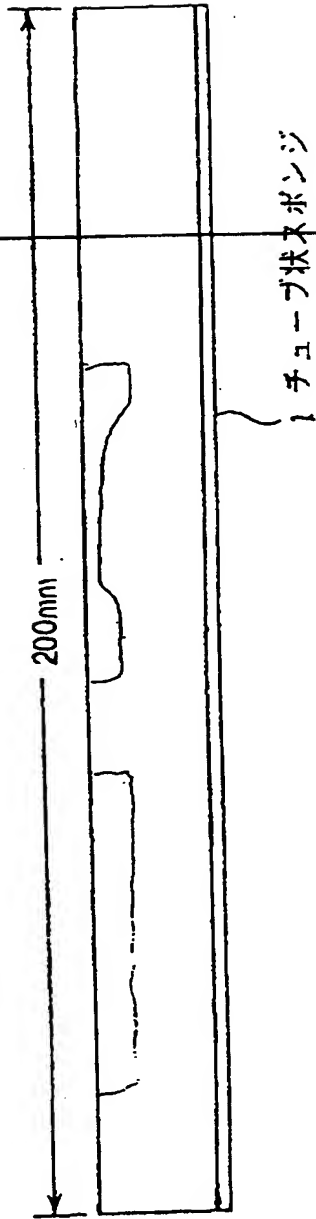


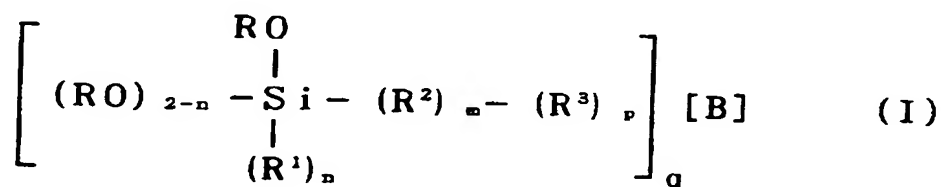
図 3 B

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、少なくとも、カーボンプラック (B) 30~300重量部、及び次式 (I) :

【化1】



【式中、Rはアルキル又はアルコキシであり、 R^1 はアルキル又はフェニルであり、nは0、1又は2であり、 R^2 は2価の炭化水素基であり、 R^3 はアリーレン基であり、m及びpは、それぞれ0又は1であり、かつ、mとpとが同時に0となることはなく、qは1又は2であり、Bは、qが1であるとき-SCN又は-SHであり、qが2であるとき-Sx- (式中、xは2~8の整数である。)である。]

で示されるアルコキシシラン化合物 (C) $1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ が配合されている型成形用ゴム組成物；並びに前記ゴム組成物からなる防振ゴム、注入スポンジ、グロメット、Oリング、パッキン、ブーツ、窓枠、ブレーキピストンカップ及びOAロール製品。

【効果】 本発明の型成形用ゴム組成物は、射出成形用に準備されるコンパウンドのちぎれ現象がなく、また、型内流動性押出に優れ、また、型スポンジにおいてはその発泡性が安定した、発泡ばらつきが少ない。更に、本発明の型成形用ゴム組成物を用いることにより、製品肌が良好で、かつ、機械的強度に優れる防振ゴム等の製品が得られる。

【選択図】 なし

特平 11-223639

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

{000005887}

1. 変更年月日	1997年10月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名	三井化学株式会社